

# Request Form for Translation

The world of foreign prior art to you.

Translations

S. Serial No. : 09/669,899

Requester's Name: Callie Shusho

Phone No. : 305-0208

Fax No. : \_\_\_\_\_

Office Location: CP3-3D35

Art Unit/Org. : 1714

Group Director: \_\_\_\_\_

Is this for Board of Patent Appeals? N

Date of Request: 12/28/01

Date Needed By: 12/28/01

*(Please do not write AS-AP-indicate a specific date)*

PE Signature Required for RUSH: \_\_\_\_\_

## Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)\*\*

☒ Patent Document No. 11225655  
 Language Japanese  
 Country Code JP  
 Publication Date 8/24/99  
 No. of Pages \_\_\_\_\_ (filled by STIC)

☐ Article Author \_\_\_\_\_  
 Language \_\_\_\_\_  
 Country \_\_\_\_\_  
☐ Other Type of Document \_\_\_\_\_  
 Country \_\_\_\_\_  
 Language \_\_\_\_\_

## Document Delivery (Select Preference):

☒ Delivery to Exmr. Office/Mailbox Date: 10/12/01 (STIC Only)

☐ Call for Pick-up Date: \_\_\_\_\_ (STIC Only)

## TIC USE ONLY

### Copy/Search

Processor: K.P.  
 Date assigned: 10.9.01  
 Date filled: 10.9.01  
 Equivalent found: \_\_\_\_\_ (Yes/No) (No)

Doc. No.: \_\_\_\_\_  
 Country: \_\_\_\_\_

Remarks: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

### Translation

Date logged in: 10-10-01

PTO estimated words: \_\_\_\_\_

Number of pages: 33

In-House Translation Available: \_\_\_\_\_

In-House: \_\_\_\_\_

Translator: \_\_\_\_\_

Assigned: \_\_\_\_\_

Returned: \_\_\_\_\_

Contractor: \_\_\_\_\_

Name: AW

Priority: \_\_\_\_\_

Sent: 10-16-01

Returned: 10-22-01

PTO 2002-0332

S.T.I.C. Translations Branch

Phone: 308-0881  
 Fax: 308-0989  
 Location: Crystal Plaza 3/4  
 Room 2C01

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?  
Y (Yes/No)

Will you accept an English abstract?  
N (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?  
N (Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable:  
 (It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg. 5 day turnaround after receipt)

KKJ

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page: ["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)  
["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

## MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】 日本国特許庁 (J P)	(19)[ISSUING COUNTRY] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】 公開特許公報 (A)	Laid-open (kokai) patent application number (A)
(11)【公開番号】 特開平 1 1 - 2 2 8 6 5 5	(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER] Unexamined Japanese Patent 11-228655
(43)【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 8 月 2 4 日	(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] August 24th, Heisei 11 (1999)
(54)【発明の名称】 水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性印刷インキ	(54)[TITLE] Polyurethane-based emulsion for aqueous printing ink, and aqueous printing ink using it
(51)【国際特許分類第 6 版】 C08G 18/00 C08L 75/04 C09D 11/02 175/04	(51)[IPC] C08G 18/00 C08L 75/04 C09D 11/02 175/04
【F I】 C08G 18/00 C C08L 75/04 C09D 11/02 175/04	[FI] C08G 18/00 C C08L 75/04 C09D 11/02 175/04
【審査請求】 未請求	[EXAMINATION REQUEST] UNREQUESTED
【請求項の数】 2	[NUMBER OF CLAIMS] Two
【出願形態】 F D	[Application form] FD
【全頁数】 9	[NUMBER OF PAGES] Nine

(21)【出願番号】  
特願平10-52742

(21)[APPLICATION NUMBER]  
Japanese Patent Application No. 10-52742

(22)【出願日】  
平成10年(1998)2月18日

(22)[DATE OF FILING]  
February 18th, Heisei 10 (1998)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】  
000230135

[ID CODE]  
000230135

【氏名又は名称】  
日本ポリウレタン工業株式会社

Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.

【住所又は居所】  
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 森島 剛

Morishima Takeshi

【住所又は居所】  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 山崎 純市

Yamazaki Sumiichi

【住所又は居所】  
神奈川県大和市下鶴間461

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 村上 俊介

Murakami Shunsuke

【住所又は居所】

[ADDRESS]

神奈川県横浜市港北区綱島東3  
-5-37

## (72)【発明者】

## (72)[INVENTOR]

【氏名】 笹原 俊昭

Sasahara Toshiaki

【住所又は居所】

[ADDRESS]

神奈川県横浜市瀬谷区本郷3-  
42-16

## (72)【発明者】

## (72)[INVENTOR]

【氏名】 小西 伸

Konishi Shin

【住所又は居所】

[ADDRESS]

神奈川県藤沢市遠藤1893-  
8

## (57)【要約】

## (57)[SUMMARY]

## 【課題】

水性印刷インキのビヒクルに用  
いられるポリウレタン系エマル  
ジョン、及び、密着性、印刷適  
性に優れた水性印刷インキを提  
供する。

## [SUBJECT]

To provide a polyurethane-based emulsion  
used for the vehicle of aqueous printing ink and  
aqueous printing ink excellent in adhesion and  
printability.

## 【解決手段】

(A) ポリオール、(B) 鎖延長  
剤、(C) カルボキシル基及び活  
性水素基を含有する化合物、  
(D) 有機ポリイソシアネート、  
(E) 中和剤を反応させて得ら  
れるポリウレタン系ポリマーの  
水系エマルジョンであって、該  
水系エマルジョンの最低成膜温  
度が35℃未満であることを特  
徴とする水性印刷インキ用ポリ  
ウレタン系エマルジョン、及び、

## [SOLUTION]

It is an aqueous emulsion of a polyurethane-  
based polymer obtained by reacting (A) a  
polyol, (B) a chain extension agent, (C) a  
compound containing carboxy group, and an  
active hydrogen group, (D) organic  
polyisocyanate, and (E) neutralizing agent, and  
the problem is solved by the polyurethane-  
based emulsion for aqueous printing ink having  
the minimum film forming temperature of this  
aqueous emulsion of less than 35 degree C,  
and aqueous printing ink using the above-  
mentioned polyurethane-based emulsion.

前述のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性印刷インキにより解決する。

## 【特許請求の範囲】

## [CLAIMS]

## 【請求項 1】

(A) 数平均分子量 500～10,000 のポリオール、(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が 35℃未満であることを特徴とする水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン。

## [CLAIM 1]

A polyurethane-based emulsion for aqueous printing ink, characterized by being an aqueous emulsion of a polyurethane-based polymer obtained by reacting (A) a polyol of number average molecular weight 500 - 10,000, (B) a chain extension agent, (C) a compound containing carboxy group, and an active hydrogen group, (D) organic polyisocyanate, and (E) neutralizing agent, wherein the minimum film forming temperature of the aqueous emulsion is less than 35 degree.

## 【請求項 2】

請求項 1 記載のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性印刷インキ。

## [CLAIM 2]

Aqueous printing ink using the polyurethane-based emulsion of Claim 1.

## 【発明の詳細な説明】

## [DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

## 【0001】

## [0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、密着性、印刷適性に優れた水性印刷インキのビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン及びそれを用いた水性印刷インキに関する。

## [TECHNICAL FIELD]

This invention relates to the polyurethane-based emulsion used for the vehicle of aqueous printing ink excellent in adhesion and printability, and aqueous printing ink using it.

## 【0002】

## [0002]

## 【従来技術】

## [PRIOR ART]

従来、印刷インキの分野では、有機溶剤系のものが主流であった。しかし、近年、大気汚染防止、消防法上の規制、労働安全衛生等の観点から、水系の印刷インキが指向されている。このような水性印刷インキの性能は、ビヒクルとして用いられる樹脂の特性に依るところが大きく、カルボン酸塩を分子鎖中に導入している樹脂、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等が提案されている。特にポリウレタン樹脂は、各種プラスチックフィルムに対する密着性が良好であるため、有機溶剤系の印刷インキでは、広く用いられている。しかし、水性印刷インキ用のポリウレタン樹脂は、性能的に有機溶剤系のものより劣るため、様々な検討がなされてきた。

**【0003】**

例えば、特開平5-171091号公報には、ポリカーボネートジオールを用いたポリウレタン樹脂の水系エマルジョンを用いた水性印刷インキが開示されている。また、特開平6-346012号公報には、ノニオン性及びアニオン性親水基を導入したポリウレタン樹脂の水系エマルジョンを用いた水系印刷インキ用バインダーが開示されている。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】**

Conventionally, in the field of printing ink, an organic solvent was in use.

However, it points to aqueous printing ink from viewpoints, such as the regulation on an air pollution control and fire protection law, and an occupational safety and health, in recent years.

Such a property of aqueous printing ink depends on the characteristics of the resin used as a vehicle greatly. The resin which has introduced carboxylate in molecular chain, for example, polyester resin, the acrylic resin, the polyurethane resin, etc. are proposed.

Since in particular the polyurethane resin has favourable adhesion to various kinds of plastic films, it is widely used by printing ink of an organic solvent.

However, since to deteriorate efficiently the polyurethane resin for aqueous printing ink from an organic solvent, various study has been made.

**[0003]**

For example, aqueous printing ink using the aqueous emulsion of the polyurethane resin which used the polycarbonate diol is shown by Unexamined Japanese Patent No. 5-171091 gazette.

Moreover, the binder for aqueous printing ink using the aqueous emulsion of the polyurethane resin which introduced nonionic and the anionic hydrophilic group is shown by Unexamined Japanese Patent 6-346012 gazette.

**[0004]****[PROBLEM ADDRESSED]**

In a aqueous emulsion, since a resin is not

水系エマルジョンにおいて、樹脂は水に溶解しているわけではないので、有機溶剤系の印刷システムを、そのまま水系エマルジョンの印刷インキを用いたシステムに適用するには、乾燥不良、インキの密着不良、インキ皮膜の割れ等の問題が発生することがある。

**【0005】**

本発明は、水性印刷インキのビヒクルに用いられるポリウレタン系エマルジョン、及び、密着性、印刷適性に優れた水性印刷インキを提供することを目的とする。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

すなわち、本発明は以下の(1)、(2)に示されるものである。

(1) (A) 数平均分子量500~10,000のポリオール、(B) 鎖延長剤、(C) カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物、(D) 有機ポリイソシアネート、(E) 中和剤を反応させて得られるポリウレタン系ポリマーの水系エマルジョンであって、該水系エマルジョンの最低成膜温度が35℃未満であることを特徴とする水性印刷インキ用ポリウレタン系エマルジョン。

**【0007】**

(2) 前記(1)のポリウレタン系エマルジョンを用いた水性印刷インキ。

necessarily dissolved in water. When applying the printing system of an organic solvent to the system using printing ink of a aqueous emulsion as it is, problems, such as a dry defect, poor adherence of ink, and the crack of an ink skin layer, may occur.

**[0005]**

This invention aims at providing the polyurethane-based emulsion used for the vehicle of aqueous printing ink, and aqueous printing ink excellent in adhesion and printability.

**[0006]****[SOLUTION OF THE INVENTION]**

That is, this invention is shown in (1) of the following, and (2).

(1) It is the aqueous emulsion of the polyurethane-based polymer which the compound containing the polyol of the (A) number average molecular weight 500-10000, (B) chain extension agent, and (C) a carboxy group and an active hydrogen group, (D) organic polyisocyanate, and (E) neutralizing agent are made to react, and is obtained.

Minimum film forming temperature of this aqueous emulsion is less than 35 degree C.

A polyurethane-based emulsion for aqueous printing ink characterised by the above-mentioned.

**[0007]**

(2) Aqueous printing ink using the polyurethane-based emulsion of an above mentioning (1).



【0008】

## 【発明の実施の形態】

本発明のポリウレタン系エマルジョンに使用される(A)ポリオールの数平均分子量が500～10,000、好ましくは1,000～5,000である。また、この(A)ポリオールの平均官能基数は2～4が好ましく、2～3が更に好ましい。ポリオールの数平均分子量が下限未満の場合は、インキ皮膜が硬くなり過ぎる傾向にある。また、上限を越えると耐ブロッキング性が不十分となりやすい。本発明に用いられるポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリアミドエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオール等が挙げられる。本発明で好ましい(A)ポリオールは、密着性を重視する場合は、ポリエステルポリオールであり、耐水性を重視する場合は、ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオールである。なお、ポリオールの数平均分子量は、平均官能基数と末端基定量法により求めた末端基量から算出したものである。

【0009】

このポリエステルポリオールとしては、公知のフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフ

[0008]

## [Embodiment]

The number average molecular weights of (A) polyol used for the polyurethane-based emulsion of this invention are 500 - 10,000, preferably, 1000 - 5000.

Moreover, as for the number of average functional groups of this (A) polyol, 2-4 are preferable, and 2-3 are more preferable.

When the number average molecular weight of a polyol is less than a minimum, an ink skin layer tends to become hard too much.

Moreover, a blocking resistance will tend to become inadequate when exceeding an upper limit.

As a polyol used for this invention, a polyester polyol, a polyamide ester polyol, a polyether polyol, a polyether ester polyol, a polycarbonate polyol, a polyolefin polyol, an animal and plant polyol, etc. are mentioned.

It is a polyester polyol when preferable (A) polyol takes very seriously adhesion with this invention.

When taking very seriously water resistance, they are a polyether polyol and a polycarbonate polyol.

In addition, the number average molecular weight of a polyol is calculated from the number of average functional groups, and the amount of terminal groups calculated by the terminal group assay method.

[0009]

As this polyester polyol, A well-known phthalic acid, an isophthalic acid, terephthalic acid, a naphthalene dicarboxylic acid, a succinic acid, tartaric acid, an oxalic acid, malonic acid,

タレンジカルボン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、クルタコン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、1, 4-シクロヘキシルジカルボン酸、 $\alpha$ -ハイドロムコン酸、 $\beta$ -ハイドロムコン酸、 $\alpha$ -ブチル- $\alpha$ -エチルグルタル酸、 $\alpha$ ,  $\beta$ -ジエチルサクシン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸又は無水物等の1種類以上と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ダイマー酸ジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド付加物、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)ベンゼン、キシリレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオール類の1種類以上との縮重合反応から得られる。更に、 $\epsilon$ -カプロラクト

glutaric acid, adipic acid, a pimelic acid, suberic acid, a curta con acid, azelaic acid, a sebacic acid, a succinic acid, adipic acid, A sebacic acid, azelaic acid, 1,4- cyclohexyl dicarboxylic acid, (alpha)- hydro muconic acid, (beta)- hydro muconic acid, (alpha)- butyl- (alpha)- ethyl glutaric acid, (alpha),(beta)- diethyl succin acid, maleic acid, a fumaric acid, 1 or more types, such as a dicarboxylic acid or anhydrides, such as an above

An ethylene glycol, 1,2- propanediol, 1,3- propanediol, 1,2- butanediol, 1,3- butanediol, 1,4- butanediol, 1,5- pentanediol, 1,6- hexanediol, 1,8- octane diol, 1, 9-nonanediol, a 3-methyl- 1,5- pentanediol, 3,3- dimethylol heptane, diethylene glycol, A dipropylene glycol, neopentyl glycol, diethylene glycol, a dipropylene glycol, a cyclo hexane- 1,4- diol, a cyclo hexane- 1,4- dimethanol, a dimer acid diol, the ethylene oxide of bisphenol A, a propylene oxide addition product, a bis ((beta)-hydroxyethyl benzene, xylylene glycol, glycerol, a trimethylol propoane, a pentaerythritol, 1 or more types of low molecular polyols, such as an above It is obtained from these condensation polymerization reactions.

Furthermore, there is a lactone-based polyester polyol obtained from the ring opening polymerization of cyclic ester (so-called lactone) monomers, such as a (epsilon)-caprolactone, an alkylation (epsilon)-caprolactone, (delta)-valerolactone, and an alkylation (delta)-valerolactone.

Furthermore, a low molecular polyamine and low molecular low molecular amino alcohols, such as hexamethylenediamine, isophorone diamine, and a monoethanolamine, may be used a part of low molecular polyol.

In this case, a polyester- amide polyol will be obtained.

ン、アルキル置換  $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、アルキル置換  $\delta$ -バレロラクトン等の環状エステル（いわゆるラクトン）モノマーの開環重合から得られるラクトン系ポリエステルポリオール等がある。更に、低分子ポリオールの一部をヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、モノエタノールアミン等の低分子ポリアミンや低分子アミノアルコールを用いてもよい。この場合は、ポリエステル-アミドポリオールが得られることになる。

#### 【0010】

ポリエーテルポリオールとしては、前述のポリエステルポリオールに用いられる低分子ポリオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等の低分子ポリアミン類等のような活性水素基を2個以上、好ましくは2～3個有する化合物を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のようなアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、フェニルグリシジルエーテル等のアリールグリシジルエーテル類、テトラヒドロフラン等の環状エーテルモノマーの単品又は混合物から公知の方法により付加重合することで得られる。

#### 【0011】

#### [0010]

As a polyether polyol, the compound which has two or more, preferably 2-3 active hydrogen groups, such as low molecular polyamines, such as the low molecular polyols used for the above-mentioned polyester polyol, ethylenediamine, a propylenediamine, toluene diamine, metaphenylene diamine, diphenylmethane diamine, and xylylene diamine. It makes an above be an initiator. Addition polymerization is carried out by the well-known method from the unit or the mixture of alkylene oxides, such as ethylene oxide, propylene oxide, and a butylene oxide, alkyl glycidyl ether, such as methyl glycidyl ether, aryl glycidyl ether, such as a phenylglycidyl ether, and cyclic ether monomers, such as tetrahydrofuran. Therefore, it is obtained.

#### [0011]

ポリカーボネートポリオールとしては、前述のポリエステルポリオール源の低分子ジオール、低分子トリオール 1 種類以上と、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートとの脱アルコール反応や脱フェノール反応から得られる。なお、前述のポリカーボネートポリオールとポリエステルポリオールとのエステル交換品も好適に使用できる。

**【0012】**

ポリエーテルエステルポリオールとしては、前述のポリエーテルポリオールと前述のジカルボン酸等から得られるコポリオールがある。また、前述のポリエステルやポリカーボネートと、エポキシイドや環状エーテルとの反応で得られるものがある。

**【0013】**

ポリオレフィンポリオールとしては、水酸基を 2 個以上有するポリブタジエン、水素添加ポリブタジエン、ポリイソプレン、水素添加ポリイソプレン等が挙げられる。

**【0014】**

動植物系ポリオールとしてはヒマシ油系ポリオール、絹フィブロイン等が挙げられる。

**【0015】**

また、数平均分子量が 500 ~ 10,000 で、かつ、1 分子中に活性水素基を平均 1 個以上有するものであれば、ダイマー酸系ポリオール、水素添加ダイ

As a polycarbonate polyol, It is obtained from dealcoholization reaction and de-phenol reaction of 1 or more types of the low molecular diol which is the above-mentioned source of a polyester polyol, and low molecular triol, and an ethylene carbonate, a diethyl carbonate and a diphenyl carbonate.

In addition, the ester interchange goods of the above-mentioned polycarbonate polyol and a polyester polyol can also be used suitably.

**[0012]**

As polyether ester polyol, there are the above-mentioned polyether polyol and a copolyol obtained from the above-mentioned dicarboxylic acid etc.

Moreover, there is a thing is obtained at reaction of above-mentioned polyester, a polycarbonate, and an epoxide and cyclic ether.

**[0013]**

As a polyolefin polyol, the polybutadiene which has two or more hydroxyl groups, a hydrogen addition polybutadiene, a polyisoprene, a hydrogen addition polyisoprene, etc. are mentioned.

**[0014]**

As an animal and plant polyol, a castor oil-based polyol, a silk fibroin, etc. are mentioned.

**[0015]**

Moreover, if number average molecular weights are 500 - 10,000 and it has an average of 1 or more active hydrogen groups in one molecule, In addition to a dimer acid-based polyol and a hydrogen addition dimer acid-based polyol, active hydrogen group containing resins, such

マー酸系ポリオールその他にエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ロジン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルアルコール等の活性水素基含有樹脂も使用できる。

**【0016】**

本発明に使用される(B)鎖延長剤としては、前述のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールを得るに際して用いられる低分子ポリオール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジプロパノールアミン等のアミノアルコール類が挙げられる。本発明で好ましい鎖延長剤は、炭素数2~15で、脂肪族ポリオール、脂環族ポリオール、脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミンである。

**【0017】**

本発明に使用される(C)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ポリアミンと酸無水物との反応物、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸を開始剤としたラクトン付加物等が挙げられる。本発明で好ましい(C)カルボキシル基及び活性水素基を含有する化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸である。

as an epoxy resin, a polyamide resin, a polyester resin, an acrylic resin, a rosin resin, a urea resin, a melamine resin, a phenol resin, a cumarone resin, and polyvinyl alcohol, can also be used.

**[0016]**

As (B) chain extension agent used for this invention, Amino alcohols, such as the low molecular polyols, the monoethanolamine, the diethanolamine, N-methyldiethanolamine, N-phenyl dipropanol amine, etc. which are used in case of obtaining an above-mentioned polyester polyol and an above-mentioned polyether polyol, are mentioned.

With this invention, preferable chain extension agents are carbon numbers 2-15, and are an aliphatic polyol, an alicyclic polyol, an aliphatic polyamine, and an alicyclic polyamine.

**[0017]**

As the compound containing (C) carboxy group and the active hydrogen group which are used for this invention, the lactone addition product which made the initiator a dimethylol propionic acid, the dimethylol butanoic acid, the reaction material of a polyamine and an acid anhydride, the dimethylol propionic acid, and the dimethylol butanoic acid is mentioned.

As a compound which contains preferable (C) carboxy group and an active hydrogen group with this invention, they are a dimethylol propionic acid and a dimethylol butanoic acid.

## 【0018】

本発明に使用される (D) 有機ポリイソシアネートとしては、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、ジベンジルジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート (以後、HDI と略称する)、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサヘチレン-1, 6-ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート (以後、IPDI と略称する)、シクロヘキシルジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート (以後、H<sub>6</sub>XDI と略称する)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート (以後、H<sub>12</sub>MDI と略称する)、水素添加トリメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートがある。これらの有機ジイ

## 【0018】

As (D) organic polyisocyanate used for this invention, Aromatic diisocyanates, such as 2,4-toluene diisocyanate, 2,6-toluene diisocyanate, 2,2'-diphenylmethane diisocyanate, 2,4'-diphenylmethane diisocyanate, a diphenyl dimethylmethane diisocyanate, a dibenzyl diisocyanate, a naphthylene diisocyanate, a phenylene diisocyanate, a xylylene diisocyanate, and a tetramethyl xylylene diisocyanate, aliphatic diisocyanates, such as a tetramethylene diisocyanate, a hexamethylene diisocyanate (abbreviated to HDI henceforth), a lysine diisocyanate, a 2-methyl pentane-1,5-diisocyanate, a 3-methyl pentane-1,5-diisocyanate, a 2,2,4-trimethyl hexamethylene-1,6-diisocyanate, and a 2,4,4-trimethyl hexamethylene-1,6-diisocyanate, Alicyclic diisocyanates, such as an isophorone diisocyanate (abbreviated to IPDI henceforth), a cyclohexyl diisocyanate, a hydrogen addition xylylene diisocyanate (abbreviated to H<sub>6</sub>XDI henceforth), a hydrogen addition diphenylmethane diisocyanate (abbreviated to H<sub>12</sub>MDI henceforth), and a hydrogen addition trimethyl xylylene diisocyanate. There is an above-mentioned thing.

These organic diisocyanates can be used even if it is independent.

And, it may carry out and use for a mixture.

Furthermore, the degeneration objects, such as these adduct degeneration objects, a carbodiimide degeneration object, the allophanate degeneration object, a buret degeneration object, an urethodione degeneration object, an urethimine degeneration object, and an isocyanurate degeneration object, can also be used.

In these (D) organic polyisocyanates, when considering the weather resistance when making as a coating material, and adhesion, HDI, IPDI, H<sub>6</sub>XDI, and H<sub>12</sub>MDI are preferable.

ソシアネートは単独でも用いることができるし、混合物にして用いても良い。更には、これらのアダクト変性体、カルボジイミド変性体、アロファネート変性体、ビュレット変性体、ウレトジオン変性体、ウレトイミン変性体、イソシアヌレート変性体等の変性体も使用できる。これらの (D) 有機ポリイソシアネートでは、塗料としたときの耐候性、密着性を考慮すると、 $\text{HDI}$ 、 $\text{IPDI}$ 、 $\text{H}_6\text{XDI}$ 、 $\text{H}_{12}\text{MDI}$  が好ましい。

#### 【0019】

本発明に使用される (E) 中和剤としては、アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、 $N$ -メチルジエタノールアミン、 $N$ -フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、 $N$ -メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール等の有機アミン類、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの無機アルカリ類等が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、熱によって容易に解離する揮発性の高いものが好ましく、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これら中和剤は、それぞれ単独又は2種以上の混合物でも使用する

#### 【0019】

As (E) neutralizing agent used for this invention, Organic amines, such as ammonia, an ethylamine, trimethylamine, a triethylamine, a triisopropylamine, a tributylamine, a triethanolamine,  $N$ -methyldiethanolamine,  $N$ -phenyl diethanolamine, a monoethanolamine, a dimethylethanolamine, a diethyl ethanolamine, a morpholine,  $N$ -methyl morpholine, and a 2-amino-2-ethyl-1-propanol, the inorganic alkalis of alkali metals, such as lithium, potassium, and a sodium, sodium hydroxide, and potassium hydroxide. An above is mentioned.

However, since to improve the weather resistance of the after drying, and water resistance, the highly volatile thing easily dissociated with heat is preferable, and ammonia, trimethylamine, and a triethylamine are preferable.

Moreover, these neutralizing agent can use even respectively independent or 2 or more kinds of mixtures.

ことができる。

**【0020】**

なお、(D) 中和剤は、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と塩を形成することになる。カルボン酸塩導入量は、ポリウレタン系ポリマー中に  $0.05 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$  であり、好ましくは、 $0.1 \sim 1.3 \text{ mmol/g}$  である。カルボン酸塩導入量が下限未満の場合は、ポリウレタン系ポリマーがうまく水中に分散しない。上限を越える場合は、乾燥後のポリウレタン系ポリマーの耐水性が不足する。なお、エマルジョンの pH は  $7.5 \sim 10.5$  が好ましく、 $8 \sim 10$  が更に好ましい。pH が  $7.5$  を下回る場合、ポリウレタン系ポリマーの水分散性が不十分となる。また、pH が  $10.5$  を越える場合は、加水分解反応により、経時でポリマーの分子切断が生じる場合がある。

**【0021】**

なお、本発明におけるポリウレタン系ポリマーは、水分散能を持たせるために、親水基としてカルボン酸塩を分子鎖中に導入しているが、必要に応じて、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩等のカルボン酸塩以外のアニオン性極性基、4級アンモニウム塩等のカチオン性極性基、エーテル基等のノニオン性極性基を導入してもよい。

**【0022】**

本発明において、ポリウレタン

**[0020]**

In addition, (D) neutralizing agent will form the carboxylic acid and the salt which were introduced into the polyurethane-based polymer.

The amount of carboxylate introduction is  $0.05\text{-}1.5 \text{ mmol/g}$  in a polyurethane-based polymer.

Preferably, it is  $0.1\text{-}1.3 \text{ mmol/g}$ .

When the amount of carboxylate introduction is less than a minimum, a polyurethane-based polymer does not disperse in water well.

When exceeding an upper limit, the water resistance of the polyurethane-based polymer of the after drying carries out an insufficiency.

In addition, as for pH of an emulsion,  $7.5\text{-}10.5$  are preferable, and, as for it,  $8\text{-}10$  are more preferable.

When more nearly less than pH  $7.5$ , the water dispersibility of a polyurethane-based polymer becomes inadequate.

Moreover, when pH exceeds  $10.5$ , by the hydrolysis reaction, it may be time-dependent and a molecular cutting of a polymer may arise.

**[0021]**

In addition, since to give the water dispersion ability, the polyurethane-based polymer in this invention has introduced the carboxylate in a molecular chain as a hydrophilic group.

However, nonionic polar groups, such as cationic polar groups, such as anionic polar groups except for carboxylates, such as a sulphonate, a phosphate, and a phosphonic acid salt, and a quaternary ammonium salt, and an ether group, may be introduced depending on necessity.

**[0022]**

In this invention, in case a polyurethane-based



系ポリマーを合成する際、必要に応じて、ポリエステルポリオール等の他のポリオールや反応停止剤を使用することができる。反応停止剤としてはモノアルコール類、モノアミン類があり、場合によってはアミノアルコール類も反応停止剤となりうる。また、フェニルイソシアネート、ブチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート等のようなモノイソシアネートも反応停止剤として使用できる。

**【0023】**

具体的なモノアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、2-エチルヘキサノール等がある。モノアミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等の1級アミンや、ジエチルアミン、ジブチルアミン等の2級アミンがある。アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等が挙げられる。

**【0024】**

本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーの製造方法としては、活性水素過剰の雰囲気中で反応させるワンショット法や、活性水素化合物と有機ジイソシアネートとをイソシアネート基過剰で反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを合成しておき、その後、活性水素化合物、特に鎖延長剤を反応させるプレポリマー法等、公知の方法にて合成できる。また、ポリウ

polymer is synthesized, the other polyol and the reaction terminators, such as a polyester polyol, can be used depending on necessity.

There are mono alcohols and monoamines as a reaction terminator.

By the case, amino alcohols may make the reaction terminator.

Moreover, monoiso cyanate, such as phenyl isocyanate, a butyl isocyanate, and a cyclohexyl isocyanate, can also be used as a reaction terminator.

**[0023]**

As concrete mono alcohol, there are methanol, an ethanol, a propanol, an isopropanol, 2-ethyl hexanol, etc.

As a monoamine, there are secondary amines, such as primary amines, such as an ethylamine, a propyl amine, and a butylamine, and a diethylamine, a dibutyl amine, etc.

A monoethanolamine, a diethanolamine, etc. are mentioned as an amino alcohol.

**[0024]**

As the manufacturing method of the polyurethane-based polymer used for this invention, the one shot process made to react in the atmosphere where an active hydrogen is excessive, the prepolymer method to which make an active hydrogen compound and an organic diisocyanate react by an isocyanate group being excessive, synthesize the isocyanate group terminal prepolymer, and make after that, an active hydrogen compound, in particular a chain extension agent react, etc.

It synthesizes by the method of above-mentioned public knowledge.

Moreover, it is obtained also by the method

レタン系ポリマーを水と相溶する有機溶剤中で反応後、水を添加し、その後、有機溶剤を取り除く方法や、溶剤を使用しないでポリマーを合成し、強制的に水に分散や溶解させる方法でも得られる。なお、ポリウレタン系ポリマーに導入されたカルボン酸と (D) 中和剤との塩形成時期はウレタン化反応の前後を問わない。

**【0025】**

ワンショット法の場合、イソシアネート基／活性水素基のモル比は、0.5～1未満であり、好ましくは、0.8～1未満である。0.5未満の場合は、ポリウレタンポリマーの分子量が小さすぎるため、耐久性に欠ける。1以上の場合、ポリマーを合成する際、ゲル化が起こりやすくなる。

**【0026】**

プレポリマー法の場合、プレポリマー合成時のイソシアネート基／活性水素基のモル比は、1.1～5.0であり、好ましくは1.5～4.0である。1.1未満の場合は、プレポリマーの分子量が大きくなりすぎて、その後の反応工程に進みにくくなる。5.0を越える場合は、密着性に乏しくなる。

**【0027】**

本発明に用いられるポリウレタン系ポリマーのウレタン基濃度とウレア基濃度の総和は1.0～3.0 mmol/g、好ましくは1.3～2.7 mmol/g

water is added after reaction and the organic solvent is removed after that in the organic solvent which carries out compatibility of the polyurethane-based polymer to water, and the method which synthesizes a polymer, without using a solvent and make water disperse and dissolve forcibly.

In addition, the salt formation time of the carboxylic acid and (D) neutralizing agent which were introduced into the polyurethane-based polymer is of little concern in urethane reaction order.

**[0025]**

In the case of one shot process, the molar ratio of an isocyanate group / active hydrogen group is 0.5 to less than 1.

Preferably, it is 0.8 to less than 1.

Since the molecular weight of a polyurethane polymer is too small when it is less than 0.5, it is missing durable.

When it is 1 or more, in case a polymer is synthesized, a gelatinization becomes easy to occur.

**[0026]**

In the case of a prepolymer method, the molar ratio of an isocyanate group / active hydrogen group at the time of prepolymer synthesis is 1.1-5.0.

Preferably, it is 1.5-4.0.

When it is less than 1.1, the molecular weight of a prepolymer becomes too large, and it is hard forming to progress to the subsequent reaction process.

It becomes adhesion scarce when exceeding 5.0.

**[0027]**

The sum total of the urethane group concentration of a polyurethane-based polymer and urea group concentration used for this invention is 1.0 - 3.0 mmol/g, and, preferably, is 1.3 - 2.7 mmol/g.

In addition, when a urea group does not exist

gである。なお、ウレア基がポリマー中に存在しない場合は、ウレタン基濃度が1.0～3.0 mmol/g、好ましくは1.3～2.7 mmol/gとなる。ウレタン基濃度とウレア基濃度の総和が下限未満の場合は、インキ皮膜の強度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は、インキ皮膜の密着性が不十分となりやすい。

## 【0028】

有機溶剤を用いる場合、使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール（コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤）、ソルベッソ（エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤）等の芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶剤、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤が挙げられる。前記溶剤は1種又は2種以上使用することができる。

## 【0029】

本発明に使用するイソシアネー

in a polymer, urethane group concentration makes 1.0 - 3.0 mmol/g and, preferably, makes 1.3 - 2.7 mmol/g.

When the sum total of urethane group concentration and urea group concentration is less than a minimum, strength of an ink skin layer tends to become inadequate.

Moreover, when exceeding an upper limit, adhesion of an ink skin layer tends to become inadequate.

## [0028]

When using the organic solvent, the following are mentioned as an organic solvent which can be used. Aromatic solvents, such as toluene, a xylene, swazol (aromatic hydrocarbon solvent, made by Cosmo Oil Co., Ltd.) and a Solvesso (aromatic hydrocarbon solvent made by Exxon Chemical K.K.), Ketone-based ethyl ketone, a methyl isobutyl ketone, and cyclohexanone, alcohol-based solvents, such as methanol, an ethanol, and an isopropanol, Ester solvents, such as an ethyl acetate, butyl acetate, and an isobutyl acetate, Glycol ether ester solvents, such as an ethylene glycol ethyl ether acetate, a propylene glycol methyl ether acetate, a 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, and an ethyl-3-ethoxy propionate, Ether-based solvents, such as tetra hydrofurane and a dioxane.

About an above-mentioned solvent, one or two kinds or more can be used.

## [0029]

As a reaction catalyst at the time of

ト基末端プレポリマーや、ポリウレタン系ポリマーを合成する際の反応触媒としては、公知のいわゆるウレタン化触媒を用いることができる。具体的には、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。ウレタン化時の反応温度は、10～100℃、好ましくは30～80℃である。

**【0030】**

このようにして得られるポリウレタン系ポリマーの数平均分子量は、5,000以上が好ましく、特に10,000以上が好ましい。ポリウレタン系ポリマーの数平均分子量が5,000未満の場合は、耐久性に乏しくなる。なお、本発明において、ポリマーの数平均分子量は、ポリスチレン検量線によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定されるものである。

**【0031】**

ポリウレタン系エマルジョンの平均粒径は10～3,000nmであり、好ましくは20～2,800nmである。平均粒径が上限を越える場合は、エマルジョンとして存在できなくなる。なお、この平均粒径とは、動的光散乱法にて測定した値をキュムラント法にて解析した値である。

**【0032】**

ポリウレタン系エマルジョンの

synthesizing the isocyanate group terminal prepolymer used for this invention, and a polyurethane-based polymer, the so-called urethan catalyst of public knowledge can be used.

Specifically, organic metal compounds, such as a di-octyl tin dilaurate, organic amines, such as a triethylenediamine, an its salt, etc. are mentioned.

The reaction temperature at the time of urethane-izing is 10-100 degree C.

Preferably, it is 30-80 degree C.

**[0030]**

Thus as for the number average molecular weight of the polyurethane-based polymer obtained, 5 and 000 or more are preferable. In particular more than 10,000 is preferable.

When the number average molecular weight of a polyurethane-based polymer is less than 5000, it becomes scarce durable.

In addition, the number average molecular weight of a polymer is measured in this invention by the gel permeation chromatography (GPC) method by the polystyrene analytical curve.

**[0031]**

The mean particle diameter of a polyurethane-based emulsion is 10 - 3000 nm.

Preferably, it is 20-2800 nm.

It becomes impossible to exist as an emulsion, when a mean particle diameter exceeds an upper limit.

In addition, this mean particle diameter is the value which analyzed the value measured by the dynamic light scattering method by the cumulant method.

**[0032]**

The viscosity in 25 degree C of a polyurethane-

25℃における粘度は10～30,000mPa・sであり、好ましくは20～25,000mPa・sである。粘度が上限を越える場合は、インキ化や印刷が困難となりやすい

**【0033】**

本発明のポリウレタン系エマルジョンの最低成膜温度（以後、MFTと略称する）が35℃未満であり、好ましくは30℃以下である。MFTが35℃以上の場合、インキ皮膜の密着性が不十分となりやすい。また、乾燥工程が不十分なときに、インキ皮膜に割れを生じることがある。なお、MFTとは、エマルジョンのポリマー粒子が毛細管圧で、粒子から膜（フィルム）に変形する温度のことである。MFTより低い温度で成膜を試みても、粉末になるか、膜になっても割れてしまう。本発明におけるMFTの測定方法は、「室井宗一、高分子ラテックスの化学、高分子刊行会（1970）」に記載されている温度勾配板法である。

**【0034】**

本発明におけるポリウレタン系ポリマーの破断時の強度（測定温度25℃の引張試験における）は、1～120MPaが好ましく、更に好ましくは5～110MPaである。また、伸びは100～1,500%が好ましく、更に好ましくは110～1,400%である。破断時強度が上限を越える場合、及び、破断時伸びが下限未満の場合

based emulsion is 10 - 30000mPa.s.

Preferably, it is 20 - 25000mPa.s.

When viscosity exceeds an upper limit, ink-izing and printing tend to become difficult.

**[0033]**

Minimum film forming temperature (abbreviated to MFT henceforth) of the polyurethane-based emulsion of this invention is less than 35 degree C.

Preferably, it is 30 degree C or less.

When MFT is 35 degree C or more, adhesion of an ink skin layer tends to become inadequate.

Moreover, when a dry process is inadequate, a crack may be produced in an ink skin layer.

In addition, MFT is temperature which the polymer particle of an emulsion is a capillary pressure and deforms into a film (film) from a particle.

It becomes a powder even when it tries a film forming at temperature lower than MFT. Or, it will be cracked even when it becomes a film.

The measuring method of MFT in this invention is a temperature gradient board method described by "Soichi Muroi, the chemistry of a polymeric latex and the polymeric publication meeting (1970)".

**[0034]**

About strength at the time of a fracture of the polyurethane-based polymer in this invention (it can set to the tension test of 25 degree C of Measurement temperatures), 1 - 120MPa is preferable, and it is 5 - 110MPa more preferably.

Moreover, about elongation, 100-1500% is preferable and it is 110-1400% more preferably.

When strength exceeds an upper limit at the time of a fracture, and when elongation is less than a minimum at the time of a fracture, adhesion of an ink skin layer tends to become

は、インキ皮膜の密着性が不十分となりやすい。また、逆の場合は、インキ皮膜の耐久性が不十分となりやすい。なお、引張試験における引張速度は、200 mm/分で測定した値である。

**【0035】**

本発明におけるポリウレタン系ポリマーのガラス転移温度は、 $-100 \sim 30^{\circ}\text{C}$ が好ましく、更に好ましくは $-80 \sim 20^{\circ}\text{C}$ である。ガラス転移温度が下限未満の場合は、インキ皮膜の強度が不十分となりやすい。また、上限を越える場合は、密着性が不十分となりやすい。なお、ガラス転移温度は、動的粘弾性の $E''$ （損失弾性率）が極大となる温度として測定される。動的粘弾性の測定条件は、昇温速度が $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、周波数が35 Hzである。

**【0036】**

本発明のポリウレタン系エマルジョンには、必要に応じて水系システムで慣用される添加剤及び助剤を使用できる。例えば、顔料、ブロッキング防止剤、分散安定剤、粘度調節剤、レベルリング剤、ゲル化防止剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機及び有機充填剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、補強材、触媒等を添加することができる。

**【0037】**

また、本発明のポリウレタン系エマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用

inadequate.

Moreover, when reverse, the durability of an ink skin layer tends to become inadequate.

In addition, the tensile velocity in a tension test is the value measured by 200 mm/min.

**[0035]**

About the glass transition temperature of the polyurethane-based polymer in this invention,  $-100 - 30^{\circ}\text{C}$  is preferable, and it is  $-80 - 20^{\circ}\text{C}$  more preferably.

When a glass transition temperature is less than a minimum, strength of an ink skin layer tends to become inadequate.

Moreover, adhesion tends to become inadequate when exceeding an upper limit.

In addition, a glass transition temperature is measured as temperature from which  $E''$  (loss modulus) of dynamic viscoelasticities becomes the maximum.

About the measurement conditions of a dynamic viscoelasticity, a temperature increase rate is  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , and a frequency is 35 Hz.

**[0036]**

The addition agent and the adjuvant which are commonly used by the aqueous system depending on necessity can be used for the polyurethane-based emulsion of this invention.

For example, a pigment, a blocking inhibitor, dispersion stabiliser, a viscosity-adjusting agent, a leveling agent, an antigelling agent, an optical stabiliser, antioxidant, a ultraviolet absorber, inorganic and an organic filler, a plasticizer, a lubricating agent, an antistatic agent, a reinforcing material, a catalyst, etc. can be added.

**[0037]**

Moreover, the polyurethane-based emulsion of this invention can blend and use the emulsion of other resin-based.

できる。例えば、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等である。

For example, they are an acryl emulsion, a polyester emulsion, a polyolefin emulsion, a latex, etc.

**【0038】**

本発明の水性印刷インキは、前述のポリウレタン系エマルジョン、顔料や染料等の発色成分、及び、必要に応じて他の樹脂、固形分や粘度調整のための水、表面張力調整のためのイソプロパノールやN-メチルピロリドンのような有機溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤からなり、これらを配合し、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。また、必要に応じて、塗布直前に硬化剤を添加して用いても良い。具体的な硬化剤としては、日本ポリウレタン工業製のアクアネート100、200等のようなポリイソシアネート系の硬化剤がある。

**[0038]**

Aqueous printing ink of this invention consists of the following. The above-mentioned polyurethane-based emulsion, Colour development components, such as a pigment and a dyestuff, And, a resin others as necessary, Water for a solid content or viscosity regulation, Organic solvent like the isopropanol and N-methyl pyrrolidone for surface tension regulation, Addition agents, such as a blocking inhibitor, dispersion stabiliser, a thixotropy agent, antioxidant, a ultraviolet absorber, an antifoamer, a thickener, a dispersing agent, a surfactant, a catalyst, a filler, a lubricating agent, an antistatic agent, and a plasticizer. And, these are compounded and it is obtained using a ball mill, a sand grind mill, etc.

Moreover, a curing agent may be added and used just before coating depending on necessity.

As a concrete curing agent, there is a curing agent of polyisocyanate-based curing agent, such as "aquanate" 100 and 200 made from Nippon Polyurethane industry.

**【0039】****【発明の効果】**

本発明により、密着性に優れ、印刷時の作業性が良好な水性印刷インキを提供することが可能となった。本発明の水性印刷インキは、裏刷り用水性印刷インキに最適である。

**[0039]****[EFFECT OF THE INVENTION]**

By this invention, aqueous printing ink which is excellent in adhesion and has favourable operativity at the time of printing can be provided now.

Aqueous printing ink of this invention is the best for back printing water property printing ink.

**【0040】****[0040]**

**【実施例】**

次に、本発明の実施例及び比較例について詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。特にことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

**【0041】****【ポリウレタン系エマルジョンの合成】****実施例 1**

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却器のついた反応器に、アセトンを271部、ポリオール(1)を400.0部、NPGを10.4部仕込み、40℃にて均一に混合した。その後、IPDIを58.4部、DBTDLを0.072部仕込み、60℃で3時間反応させ、あらかじめアセトンが、322部、DMBAが74.3部、TEAが50.6部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、更に60℃で2時間反応させて、イソシアネート基末端プレポリマー溶液を得た。このイソシアネート基末端プレポリマー溶液に、あらかじめIPAが148部、IPDAが38.3部、MEAが3.1部からなるアミン液を仕込み、1時間アミン延長反応させた。反応終了後、水を1136部仕込んで転相させ、その後、ロータリーエバポレーターにてアセトンとIPAを除去して、ポリ

**【Example】**

Next, the Example of this invention and Comparative Example are explained in detail.

However, this invention is not limited to these Example.

In particular, as long as there is no declining, a "part" and "%" in an Example respectively mean "weight part" and "weight %".

**[0041]****[Synthesis of polyurethane-based emulsion]****Example 1**

To the reactor to which the stir machine, the thermometer, the nitrogen sealing pipe, and the cooler were attached, acetone 271 part, polyol (1) 400.0 part, and NPG 10.4 part are prepared.

It mixed uniformly 40 degree C.

Then, IPDI 58.4 part and DBTDL 0.072 part are prepared.

It is made to react for 3 hours at 60 degree C.

The carboxylate solution which consists of acetone 322 part, DMBA 74.3 part, and TEA 50.6 part beforehand is prepared.

Furthermore it is made to react for 2 hours at 60 degree C.

The isocyanate group terminal prepolymer solution was obtained.

To this isocyanate group terminal prepolymer solution, the amine liquid which consists of IPA 148 part, IPDA 38.3 part, and MEA 3.1 part beforehand is prepared.

The 1 hour amine lengthening reaction was carried out.

Water 1136 part is made to prepare and invert a phase after completion of the reaction.

Then, acetone and IPA were removed by the rotating evaporator and the polyurethane-based emulsion P-1 was obtained.

The solid content of P-1 is 40.0%. Viscosity is 330 cps (25 degree C). A mean particle diameter is 60 nm. MFT is 0 degree C or less.



ウレタン系エマルジョンP-1 The number average molecular weight was 31000.  
を得た。P-1の固形分は40.0%、粘度は330cP (25℃)、平均粒径は60nm、MFTは0℃以下、数平均分子量は31,000であった。

【0042】  
実施例2～9、比較例1～5  
表1、2に示す配合で、実施例1と同様にしてP-2～14を合成した。合成結果を表1、2に示す。

[0042]  
Examples 2-9, Comparative Example 1-5  
P-2-14 were synthesized like Example 1 by blending shown in Table 1 and 2.  
A synthetic result is shown in Table 1 and 2.

【0043】

[0043]

【表1】

[Table 1]

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
有機溶剤 (部)							
アセトン	271	213	229	218	236	210	307
ポリオール (部)							
ポリオール (1)	400.0			400.0			
ポリオール (2)		400.0	400.0				
ポリオール (3)					400.0		
ポリオール (4)						400.0	
ポリオール (5)							400.0
ポリオール系鎖延長剤 (部)							
N P Q	10.4						
有機ポリイソシアネート (部)							
I P D I	58.4		155.6			111.1	133.4
H <sub>12</sub> -MDI	206.6				170.5		
H <sub>4</sub> -XDI				126.2			
T D I		116.7					
ウレタン化触媒 (部)							
D B T D L	0.072	0.054	0.058	0.050	0.060	0.054	0.076
カルボン酸溶液用有機溶剤 (部)							
アセトン	322	242	260	244	259	217	314
カルボキシル基及び活性水素基含有化合物 (部)							
D M P A		25.5	26.8		26.8	26.8	
D M B A	74.3			29.7			29.7
中和剤 (部)							
T E A	50.6	19.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2
アミン液用有機溶剤 (部)							
I P A	148	114	122	115	124	107	155
アミン系鎖延長剤 (部)							
I P D A	38.3	42.9	46.0	38.3	38.3	15.3	30.7
反応停止剤 (部)							
M E A	3.1	3.4	3.7	3.1	3.1	1.2	2.4
分散媒 (部)							
水	1136	1354	928	876	938	1274	1174
ポリウレタン系エマルジョン	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
ウレタン基濃度+ウレア基濃度 (mmol/g)	2.65	2.28	2.22	2.17	2.04	1.80	1.50
固形分 (wt%)	40.0	30.0	40.0	40.0	40.0	30.0	40.0
粘度 (mPa·s at 25℃)	330	5000	800	90	150	300	600
平均粒径 (μm)	60	180	160	110	160	40	100
MFT (°C)	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下	0℃以下
数平均分子量 (× 10 <sup>4</sup> )	3.1	2.1	2.1	2.4	2.5	5.6	3.0

Row: Example; MFT (degree C), 0 degree C or less (2-8 columns)

Column (top to bottom): Organic solvent (part), Acetone, Polyol (part), Polyol (1)-(5), Polyol-based chain extension agent (part), Organic polyisocyanate (part), Urethane catalyst (part), organic solvent for carboxylate solution (part), compound containing carboxy group and an active hydrogen group (part), neutralizing agent (part), organic solvent for amine liquid (part), amine-based chain extension agent (part), reaction terminators (part), dispersion media (part), water, polyurethane emulsion, total sum of urethane group and urea group concentration, solid content, viscosity, Mean particle diameter, Average molecular weight

【0044】

[0044]

【表2】

[Table 2]

	実施例		比較例				
	8	9	1	2	3	4	5
有機溶剤 (部)							
アセトン	197	231	368	353	276	390	234
ポリオール (部)							
ポリオール (1)							400.0
ポリオール (6)	400.0	400.0					
ポリオール (7)			400.0			400.0	
ポリオール (8)				400.0			
ポリオール (9)					400.0		
ポリオール系鎖延長剤 (部)							
NPG			41.7	41.7			20.8
有機ポリイソシアネート (部)							
IPDI	68.0	160.0					144.5
H <sub>12</sub> -MDI			503.7	451.2		337.9	
TDI					282.1		
ウレタン化触媒 (部)							
DBTDL	0.048	0.059	0.109	0.101	0.073	0.088	0.059
カルボン酸系溶剤用有機溶剤 (部)							
アセトン	188	264	495	461	391	385	257
カルボン酸系溶剤用有機溶剤 (部)							
DMPA		26.8			51.0	80.5	26.8
DMBA	14.9		148.6	118.9			
中和剤 (部)							
TEA	10.1	20.2	101.2	81.0	38.5	60.7	20.2
アミン液用有機溶剤 (部)							
IPA	96	124	216	204	167	169	123
アミン系鎖延長剤 (部)							
IPDA	7.7	49.0	79.7	79.7	128.7	79.7	38.3
反応停止剤 (部)							
MEA	0.6	3.9	6.4	6.4	10.3	6.4	3.1
分散媒 (部)							
水	1136	1136	2653	2481	1997	1094	930
ポリウレタン系エマルジョン	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14
ウレタン基濃度+ウレア基濃度 (mmol/g)	1.42	2.25	3.93	3.86	3.72	3.36	2.68
固形分 (wt%)	30.0	40.0	30.0	30.0	30.0	40.0	40.0
粘度 (mPa·s at 25℃)	1600	20	4000	3500	100	2000	1000
平均粒径 (μm)	80	180	50	70	160	60	140
MFT (℃)	0℃以下	25℃	70℃以上	61	70℃以上	70℃以上	48
数平均分子量 (×10 <sup>4</sup> )	7.0	2.0	2.2	2.1	1.0	1.7	2.5

Row: Example, comparative example; MFT (degree C), 0 degree C or less, 70 degree C or more

Column (top to bottom): Organic solvent (part), Acetone, Polyol (part), Polyol (1)-(5), Polyol-based chain extension agent (part), Organic polyisocyanate (part), Urethane catalyst (part), organic solvent for carboxylate solution (part),

compound containing carboxy group and an active hydrogen group (part), neutralizing agent (part), organic solvent for amine liquid (part), amine-based chain extension agent (part), reaction terminators (part), dispersion media (part), water, polyurethane emulsion, total sum of urethane group and urea group concentration, solid content, viscosity, Mean particle diameter, Average molecular weight

**【0045】**

実施例1～9、比較例1～5、  
表1、2において

ポリオール(1): 1, 6-ヘキサジオールとジエチルカーボネートから得られるポリカーボネートポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(2): ポリ(オキシテトラメチレン)ポリオール

平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(3): ポリカプロラクトンポリオール

数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(4): ポリオール

(1)と、ジエチレングリコールとアジピン酸から得られる数平均分子量=2, 000、平均官能基数=2のポリエステル

(PES)とのエステル交換品  
ポリオール(1) / PES = 8 / 2 (重量比)

平均分子量=2, 000、平均官能基数=2

ポリオール(5): 3-メチルー1, 5-ペンタンジオールとアジピン酸から得られるポリエステルポリオール

数平均分子量=3, 000、平均官能基数=2

**[0045]**

In Examples 1-9, Comparative Example 1-5, Table 1, and 2, polyol (1): The polycarbonate polyol obtained from 1,6- hexanediol and a diethyl carbonate

Number average molecular weight =2000, average functional group number =2

Polyol (2): Poly (oxy tetramethylene) polyol  
Average molecular weight =2000, average functional group number =2

Polyol (3): The number of polycaprolactone polyols

Average molecular weight =2000, average functional group number =2

Polyol (4): The number obtained from a polyol (1), and diethylene glycol and adipic acid, Average molecular weight =2000, average functional group number =2 Ester interchange goods with above-mentioned polyester (PES)

Polyol (1) / PES=8 / 2 (weight ratio)

Average molecular weight =2000, average functional group number =2

Polyol (5): The number of polyester polyols obtained from a 3-methyl- 1,5- pentanediol and adipic acid

Average molecular weight =3000, average functional group number =2

Polyol (6):

The number of polyester polyols whose polyol component an acid component is iPA/AZA=5/5 (molar ratio) and is EG/NPG=1/9 (molar ratio)  
Average molecular weight =2000, average functional group number =2

In addition, iPA:isophthalic acid

AZA: Azelaic acid

EG : ethylene glycol

NPG: Neopentyl glycol

ポリオール (6) : 酸成分が i P  
A / A Z A = 5 / 5 (モル比)、  
ポリオール成分が E G / N P G  
= 1 / 9 (モル比) のポリエス  
テルポリオール

数平均分子量 = 2, 0 0 0、平  
均官能基数 = 2

なお、i P A : イソフタル酸

A Z A : アゼライン酸

E G : エチレングリコール

N P G : ネオペンチルグリコー  
ル

ポリオール (7) : 1, 6-ヘキ  
サンジオールとジエチルカーボ  
ネートから得られるポリカーボ  
ネートポリオール

数平均分子量 = 1, 0 0 0、平  
均官能基数 = 2

ポリオール (8) : 1, 6-ヘキ  
サンジオールとアジピン酸から  
得られるポリエステルポリオー  
ル

数平均分子量 = 1, 0 0 0、平  
均官能基数 = 2

ポリオール (9) : ポリ (オキシ  
テトラメチレン) ポリオール

平均分子量 = 1, 0 0 0、平均  
官能基数 = 2

N P G : ネオペンチ  
ルグリコール

I P D I : イソホロン  
ジアミン

H<sub>12</sub>-M D I : 水素添加ジ  
フェニルメタンジイソシアネー  
ト

H<sub>6</sub>-X D I : 水素添加キ  
シリレンジイソシアネート

T D I : 2, 4-ト  
ルエンジイソシアネート

D B T D L : ジブチルチ  
ンジラウレート

D M P A : ジメチロー

Polyol (7) : The number of polycarbonate  
polyols obtained from 1,6- hexanediol and a  
diethyl carbonate, average molecular weight  
=1000, average functional group number =2

Polyol (8) : The number of polyester polyols  
obtained from 1,6- hexanediol and adipic acid,  
average molecular weight =1000, average  
functional group number =2

Polyol (9) : Poly (oxy tetramethylene) polyol  
Average molecular weight =1000, average  
functional group number =2

N P G : neopentyl glycol

I P D I : isophorone diamine

H<sub>12</sub>-M D I : Hydrogen addition diphenyl  
methanedi  
isocyanate

H<sub>6</sub>-X D I : Hydrogen addition xylylene  
diisocyanate

T D I : 2,4- toluene diisocyanate

D B T D L : dibutyltin dilaurate

D M P A : dimethylol propionic acid

D M B A : dimethylol butanoic acid

T E A : triethylamine

I P A : isopropanol

I P D A : isophorone diamine

M E A : monoethanolamine

ルプロピオン酸

D M B A : ジメチロー

ルブタン酸

T E A : トリエチル

アミン

I P A : イソプロパ

ノール

I P D A : イソホロン

ジアミン

M E A : モノエタノ

ールアミン

**【0046】**

平均粒径測定装置：大塚電子  
(株) 製 電気泳動光散乱系  
E L S - 8 0 0

M F T 測定装置：高林理化 (株)  
製 最低成膜温度測定装置

冷媒：エチレングリコール 3  
5 % 水溶液

雰囲気：乾燥空气中

数平均分子量測定装置：東ソー  
(株) 製 H L C - 8 0 2 0

カラム：T S K g e l G 3 0  
0 0 H 及び 4 0 0 0 H

**[0046]**

Mean particle diameter Measuring device:  
Made by the Otsuka electron Co., Ltd. The  
electrophoresis light disperse system ELS-  
800

MFT Measuring device: Made by Takabayashi  
Rika Co., Ltd. Minimum film forming  
temperature measuring device  
coolant: ethylene glycol 35% aqueous  
solution

Atmosphere: Inside of dry air

Number average molecular weight Measuring  
device: Made by Tosoh Corp. HLC-8020  
column: TSKgel G 3000H and 4000H

**【0047】**

P-1~14 をキャストして乾  
燥させ、厚さ約 40  $\mu$ m の乾式  
フィルムを作成し、各種物性を  
測定した。測定結果を表 3 に示  
す。

乾燥条件：80℃×20時間

**[0047]**

P-1-14 are casted and it is made to dry.

A dry type film with a thickness of about 40  
micrometers is prepared.

Various kinds of physical properties were  
measured.

A measurement result is shown in Table 3.

Dry Condition: 80 degree C x 20 hours

**【0048】**

物性測定項目：

引張試験

J I S K 6 3 0 1 ( 1 9 9 5 )  
の 4 号ダンベルにて打ち抜いて  
サンプルを作成した。

引張物性測定装置：オリエンテ  
ック (株) 製 テンシロン U

**[0048]**

Physical property measurement item :

Tension test

It pierced by JIS K6301(1995) dumbbell of  
No. 4, and the sample was prepared.

Tensile physical property measuring device:  
Made by Orientec Co., Ltd. Tensilon UTA-  
500

Measurement Condition: Tensile velocity =200

TA-500

測定条件：引張速度 = 200 m  
m/分、測定温度 = 25℃

ガラス転移温度

動的粘弾性におけるE''が極大  
となる温度をガラス転移温度と  
する。動的粘弾性測定装置：オリエン  
テック(株)製 レオバイプロ  
ン DDV-01FP測定条件：昇温速度 = 2℃/分、  
周波数 = 35 Hzmm/min, Measurement temperature = 25  
degrees C glass transition temperatureE'' in a dynamic viscoelasticity make  
temperature used as the maximum a glass  
transition temperature.

Dynamic viscoelasticity Measuring device:

Made by Orientech Inc. Rheovibron DDV-01FP

Measurement Condition: Temperature increase  
rate = 2 degree C/min, frequency = 35Hz

【0049】

[0049]

【表3】

[Table 3]

		ポリウレタン系 エマルジョン	引張物性 (@ 25℃)		ガラス転移温度 (℃)
			破断時強度 (MPa)	伸び (%)	
実施 例	1	P-1	36	210	-31
	2	P-2	61	600	-71
	3	P-3	58	440	-70
	4	P-4	37	440	-25
	5	P-5	40	420	-48
	6	P-6	72	500	-27
	7	P-7	42	650	-47
	8	P-8	21	680	13
	9	P-9	36	250	13
比 較 例	1	P-10	20	50	-5
	2	P-11	31	100	-30
	3	P-12	30	130	-47
	4	P-13	35	70	-11
	5	P-14	40	170	-26

Row (left to right): Polyurethane-based emulsion, Tensile physical property (top),  
Strength at the time of fracture (bottom), Elongation (bottom), Glass transition  
temperature

Column (top to bottom): Example, Comparative example

【0050】

[0050]

【インキ化試験】

[Ink-ized test]

実施例 10～18、比較例 6～10

以下の配合で青インキを調製した。これらのインキを用いて各種基材に印刷し、印刷サンプルにおけるインキ性能を評価した。評価結果を表 4 に示す。

(インキ配合)

インキ配合処方

ポリウレタン系エマルジョン

(固形分換算) 18部

フタロシアニンブルー

12部

水 (エマルジョン中の水も含めて)

65部

イソプロパノール

5部

上記組成の混合物を、分散メディアにガラスビーズを混合物と同量用いて、ペイントシェイカーにて2時間練肉した。次いで練肉物 100部に対してアクアネート 100 (自己乳化型ポリイソシアネート、日本ポリウレタン工業製) を 1.0部仕込み、均一に分散させて、青色水性印刷インキを調製した。

(印刷条件)

インキ : 上記で調製した青インキ

印刷機 : グラビアプレートを備えた簡易型グラビア印刷機

印刷速度 : 20 m/分

インキ厚 : インキ厚 1  $\mu$  (ドライ)

印刷基材 : コロナ処理延伸ポリプロピレンフィルム (20  $\mu$  m 厚)

コロナ処理延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (11  $\mu$  m 厚)

コロナ放電処理ナイロンフィル

Examples 10-18, Comparative Example 6-10

Blue ink was prepared by the following blending.

It prints to various kinds of base materials using these ink.

The ink property in a printing sample was evaluated.

An evaluation result is shown in Table 4.

(Ink blending)

Ink blending prescription

Polyurethane-based emulsion (solid content conversion) 18 parts

Copper phthalocyanine blue 12 parts

Water (also including water in an emulsion) 65 parts

Isopropanol

Five parts

The glass bead is used the mixture of an above composition for the dispersion media same amount with the mixture.

It milled ink for 2 hours with the paint shaker. Next, it is 1.0 part preparation "aquate" 100 (self-emulsify type polyisocyanate, made by Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.) to ink milling thing 100 part.

It is made to disperse uniformly.

Blue aqueous printing ink was prepared.

(Printing conditions)

Ink : blue ink prepared by the above

Printing machine : the simplified gravure machine equipped with the photogravure plate  
 Printing speed: 20 m/min

Ink thickness: Ink thick 1 micron (dry cleaning)

Printing Base material: Corona treatment drawing polypropylene film (20 micrometer thicknesses) Corona treatment drawing polyethylene telephthalate film (11 micrometer thicknesses), Corona discharge treatment nylon film (15 micro-thickness). (Evaluation item)

Adhesion

After leaveing overnight, after printing, the cellophane tape was bonded on the printing surface and this was removed quickly.

Evaluation double-circle: The printing film remained 90 to 100%.

O : the printing film remained 70 to 80%.



ム (15  $\mu$  厚)

(評価項目)

密着性

印刷後、1晩静置した後、印刷面にセロハンテープを貼り付け、これを急速に剥がした。

評価 ◎ : 印刷被膜が90%  
~100%残存した。

○ : 印刷被膜が70%  
~80%残存した。

△ : 印刷被膜が50%  
~70%残存した。

× : 印刷被膜が50%  
以下しか残存しなかった。

外観

印刷後、1晩静置した後、印刷面の外観を観察した。

DELTA: The printing film remained 50 to 70%.

x : only the 50% or less of the printing film remained.

Appearance

After printing, after leaving overnight, the appearance of a printing surface was observed.

評価 ○ : 印刷面に異常が認められない。

× : 印刷面にヒビ、割れ等が認められる。

Evaluation O: no abnormality was discovered on the printing surface.

X: Crazes and cracks were discovered on the printing surface.

【0051】

[0051]

【表4】

[Table 4]

		ポリウレタン系 エマルジョン	密着性			1 晩後外観
			OPP	PET	NY	
実施例	10	P-1	○	○	○	○
	11	P-2	◎	○	○	○
	12	P-3	◎	○	○	○
	13	P-4	○	○	○	○
	14	P-5	○	◎	◎	○
	15	P-6	○	◎	○	○
	16	P-7	◎	◎	◎	○
	17	P-8	◎	◎	◎	○
	18	P-9	◎	◎	◎	○
比較例	6	P-10	×	△	×	×
	7	P-11	×	○	△	×
	8	P-12	△	×	×	×
	9	P-13	×	△	△	×
	10	P-14	×	×	×	×

Row (left to right): Polyurethane-based emulsion, Adhesion, Appearance after leaving overnight

Column (top to bottom): Example, Comparative example